

AN 1996-321831 [32] WPINDEX Full-text

DNC C1996-102526 [32]

TI Moisture-hardening low viscosity polyurethane hot melt adhesive - used as compsn. for production of mouldings; especially insert moulding in closed moulds and production of electrical units

DC A25; A81; A85; G03; L03

IN HEIDER R; JONSCHER K; KREBS M; SCHUBERT G

PA (HENK-C) HENKEL KGAA

CYC 36

PIA WO 9620252 A1 19960704 (199632)* DE 28[0]

DE 4446027 A1 19960704 (199632) DE 7[0]

ZA 9510922 A 19960828 (199639) EN 22[0]

AU 9643862 A 19960719 (199647) EN

EP 799286 A1 19971008 (199745) DE [0]

US 5776406 A 19980707 (199834) EN

KR 98700391 A 19980330 (199901) KO

JP 10511716 W 19981110 (199904) JA 21

<--

EP 799286 B1 19991013 (199947) DE

DE 59507059 G 19991118 (200001) DE

ES 2139253 T3 20000201 (200013) ES

AB WO 1996020252 A1 UPAB: 20050702

Moisture-hardening polyurethane (PU) melt adhesives with melt viscosity below 100 Pa.s at the processing temperature are used as moulding compsns. for production of mouldings.

USE - Application is especially in production of mouldings in closed moulds, partic. insert moulding, and in the adhesive sealing or filling of electrical units, especially sensors, printed circuits and switches.

ADVANTAGE - The compsns. are easily processed, demoulding is rapid, hardening is outside the mould, and the cycle time is short. Processing pressure is low and machines are simple. The prods. have good resistance to heat and chemicals, low porosity, and good adhesion to cable insulation, especially PVC insulation. Small numbers of units can be produced.

Member(0001)

ABEQ DE 4446027 A1 UPAB 20050702

Moisture-hardening polyurethane (PU) melt adhesives with melt viscosity below 100 Pa.s at the processing temp. are used as moulding compsns. for prodn. of mouldings.

USE - Application is esp. in prodn. of mouldings in closed moulds, partic. insert moulding, and in the adhesive sealing or filling of electrical units, esp. sensors, printed circuits and switches.

ADVANTAGE - The compsns. are easily processed, demoulding is rapid, hardening is outside the mould, and the cycle time is short. Processing pressure is low and machines are simple. The prods. have good resistance to heat and chemicals, low porosity, and good adhesion to cable insulation, esp. PVC insulation. Small numbers of units can be produced.

Member(0003)

ABEQ ZA 9510922 A UPAB 20050702

Moisture-hardening polyurethane (PU) melt adhesives with melt viscosity below 100 Pa.s at the processing temp. are used as moulding compsns. for prodn. of mouldings.

USE - Application is esp. in prodn. of mouldings in closed moulds, partic. insert moulding, and in the adhesive sealing or filling of electrical units, esp. sensors, printed circuits and switches.

ADVANTAGE - The compsns. are easily processed, demoulding is rapid, hardening is outside the mould, and the cycle time is short. Processing pressure is low and machines are simple. The prods. have good resistance to heat and chemicals, low porosity, and good adhesion to cable insulation, esp. PVC insulation. Small numbers of units can be produced.

Member(0006)

ABEQ US 5776406 A UPAB 20050702

Moisture-hardening polyurethane (PU) melt adhesives with melt viscosity below 100 Pa.s at the processing temp. are used as moulding compsns. for prodn. of mouldings.

USE - Application is esp. in prodn. of mouldings in closed moulds, partic. insert moulding, and in the adhesive sealing or filling of electrical units, esp. sensors, printed circuits and switches.

ADVANTAGE - The compsns. are easily processed, demoulding is rapid, hardening is outside the mould, and the cycle time is short. Processing pressure is low and machines are simple. The prods. have good resistance to heat and chemicals, low porosity, and good adhesion to cable insulation, esp. PVC insulation. Small numbers of units can be produced.

Member(0008)

ABEQ JP 10511716 W UPAB 20050702

Moisture-hardening polyurethane (PU) melt adhesives with melt viscosity below 100 Pa.s at the processing temp. are used as moulding compsns. for prodn. of mouldings.

USE - Application is esp. in prodn. of mouldings in closed moulds, partic. insert moulding, and in the adhesive sealing or filling of electrical units, esp. sensors, printed circuits and switches.

ADVANTAGE - The compsns. are easily processed, demoulding is rapid, hardening is outside the mould, and the cycle time is short. Processing pressure is low and machines are simple. The prods. have good resistance to heat and chemicals, low porosity, and good adhesion to cable insulation, esp. PVC insulation. Small numbers of units can be produced.

Member(0009)

ABEQ EP 799286 B1 UPAB 20050702

Moisture-hardening polyurethane (PU) melt adhesives with melt viscosity below 100 Pa.s at the processing temp. are used as moulding compsns. for prodn. of mouldings.

USE - Application is esp. in prodn. of mouldings in closed moulds, partic. insert moulding, and in the adhesive sealing or filling of electrical units, esp. sensors, printed circuits and switches.

ADVANTAGE - The compsns. are easily processed, demoulding is rapid, hardening is outside the mould, and the cycle time is short. Processing pressure is low and machines are simple. The prods. have good resistance to heat and chemicals, low porosity, and good adhesion to cable insulation, esp. PVC insulation. Small numbers of units can be produced.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-511716

(43) 公表日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 175/04

B 2 9 C 45/14

B 2 9 C 45/14

H 0 1 B 3/30

H 0 1 B 3/30

B

H 0 1 L 23/29

H 0 5 K 3/28

C

23/31

H 0 1 L 23/30

R

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-520166
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)12月14日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)6月20日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP95/04949
 (87) 国際公開番号 WO96/20252
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)7月4日
 (31) 優先権主張番号 P4446027.9
 (32) 優先日 1994年12月23日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BG, BR, CA, C N, CZ, FI, HU, JP, KR, MX, NO, PL, RO, RU, SG, SI, SK, US

(71) 出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
 ドイツ連邦共和国デー-40191デュッセルドルフ
 (72) 発明者 シューベルト, ゲオルク
 ドイツ連邦共和国デー-41068メンヒエン
 グラートバッハ、ハーメルヴェーク145番
 (72) 発明者 クレプス, ミヒャエル
 ドイツ連邦共和国デー-40724ヒルデン、
 ボーゲンシュトラッセ1番
 (74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンホットメルト型接着剤から製造される成形品

(57) 【要約】

湿気硬化ポリウレタンホットメルト型接着剤を、成形品製造のための成形素材として使用する。このポリウレタンホットメルト型接着剤は、70～190℃の加工温度での熔融状態で100Pa・s未満の粘度を有する。成形品を製造するためには、この成形素材を70～200℃の温度で熔融させ、1～50バールの過圧下に密閉型中に射出し、冷却した成形品を短時間後に型から取出し、次いで空気湿気に暴露することによって硬化させる。その大きな経済的および技術的利点は、大きく低下した加工圧力、比較的簡単な装置および手段、ならびに種々の基材への良好な接着である。この成形品は温度耐性であり、種々の基材に接着する。これらは、電気構成部材の製造に特に適している。

【特許請求の範囲】

1. 成形品製造のための成形コンパウンドとしての湿気硬化PUホットメルト接着剤の使用であって、該PUホットメルト接着剤が、その加工温度で100 Pa・s未満の熔融粘度を有することを特徴とする使用。

2. PUホットメルト接着剤の加工温度が70～190℃であることを特徴とする請求項1に記載の使用。

3. 脱型の直後にホットメルト接着剤が、少なくとも40℃、より具体的には少なくとも50℃、好ましくは少なくとも60℃の軟化点(環球法)を有することを特徴とする請求項1に記載の使用。

4. ホットメルト接着剤が、脱型直後に比べ、硬化後に少なくとも20℃高い軟化点を有することを特徴とする請求項3に記載の使用。

5. ホットメルト接着剤が、硬化後にプラスチックに対して、特にPVCに対して比較的良好な接着を示し、硬化前に金属に対して比較的劣った接着を示すことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の使用。

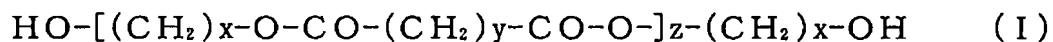
6. ホットメルト接着剤の湿気硬化が、イソシアネートおよび／またはシラン基に起因することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の使用。

7. PUホットメルト接着剤が、脱型直後に10%を越える、より具体的には30%を越える結晶化度を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の使用。

8. PUホットメルト接着剤が、DSC曲線により、40℃以上で熔融し、5℃以下のTGを有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の使用。

9. PUホットメルト接着剤がNCO末端プレポリマーを含有するものであって、そのプレポリマーにおいて、

ポリオールは少なくとも30重量%が、以下の一般式：



[式中、xは2～18であり、yは4～14であり、zは4～80である]

で示されるジヒドロキシポリエステルからなり、

ジオールの50モル%までをエーテルジオールによって置換することができ、

そして

脂肪族ジカルボン酸の80モル%までを芳香族ジカルボン酸によって置換することができるが、

このポリエステルポリオールが融点が130℃以下である、
ことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の使用。

10. PUホットメルト接着剤が透明であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の使用。

11. PUホットメルト接着剤が、50℃以上の軟化点および少なくとも5℃のTGを有することを特徴とする請求項1～6および10のいずれかに記載の使用。

12. 成形コンパウンドを70～200℃の温度で熔融させ、この熔融物を1～50バールの過剰圧力のもとで密閉型中に射出し、冷却した成形品を短時間後に型から取出し、次いで大気中湿気により硬化させることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の使用。

13. 密閉型における成形品の製造のため、より具体的には、少なくとも1つの挿入物を含む成形品の製造(挿入成形)のための請求項1～12のいずれかに記載の使用。

14. 電気構成部材、より具体的にはセンサー、回路板およびスイッチの接着封止および充填のための請求項1～13のいずれかに記載の使用。

【発明の詳細な説明】

ポリウレタンホットメルト型接着剤から製造される成形品

本発明は、成形品製造のための湿気硬化PUホットメルト接着剤の使用に関する。

ホットメルト接着剤の成形品は知られている。即ち、EP 0 193 746は、

(a) 二量化脂肪酸および脂肪族または環式脂肪族ジアミンに基づく実質的に線状のカルボキシルおよび／またはアミン末端のポリアミドと、

(b) 実質的に線状のイソシアネート末端の脂肪族ポリエーテルおよび／またはそれと2,3-エポキシプロパノールとの反応生成物、

の反応によって得られ、遊離のイソシアネートまたはエポキシ基を含有する熱可塑性ポリ(アミド-ウレタン)ブロックコポリマーの溶融物から、成形品、結合および被覆を製造するための方法を記載している。

これら熱可塑性ポリ(アミド-ウレタン)ブロックコポリマーの成形品のより具体的な例が、DE 43 21 044に記載されている。この先行する未だ公開されていない特許出願は、固定点のところでケーブル群の少なくとも外側円周を取囲む射出成形品の形態の保持要素を有するケーブルハーネスに関する。この射出成形品は、例えば、供給スルーまたは挿入ブッシュの形態にあると考えてよい。使用するホットメルト接着剤は、好ましくは架橋するもの、より具体的には大気中の湿気により架橋するものであるべきである。さらに、それはゴム弾性であり、耐燃性であり、そして部分的に結晶性であるべきである。

この成形品は、

(a) 固定すべき区画を有するケーブル群を射出成形型中に配置し、

(b) 型を閉じ、

(c) 0～30バール、より具体的には5～30バールの圧力まで型中に溶融成形コンパウンドを射出し、それを一定の時間にわたり該圧力下に最良に維持し、

(d) 成形コンパウンドが冷却によって固化するまで待ち、

(e) 型を開け、そして

(f) 成形品を取出す、

ことによって製造される。

ホットメルト接着剤「マクロメルト(Macromelt)」の成形品が、1994年3月にヘンケル社(Henkel KGaA)により発行された「マクロメルト成形」と題する技術情報パンフレットに記載されている。これに記載されている方法は、射出成形によってプラスチック挿入物を封入するのに適している。マクロメルトの接着性が高いので、極めて効果的な封止および強度値が、この封入成形によって得られる。このホットメルト接着剤「マクロメルト」の粘度が比較的低いので、これを低圧下に射出成形型中に射出することができ、複雑な成形品であっても穏やかに包み込まれ、従って封止され、保護される。マクロメルトは、極性プラスチック表面(例えば、PVC、PA6.6、PUR)ならびに非極性プラスチック表面(例えば、PP)に対して極めて良好な接着を示す。成形品を製造するために、マクロメルトをもっぱら熱の適用によって低粘度溶融物に変換する。この溶融物を低温の型中に射出し、ここで再び熱を取り去る。通常、この過程は、溶融物(熱量)に依存して数秒間続くにすぎない。次いで、成形品を型から取出すことができる。加工は、溶融から型までの材料の流れを自動的に、従って安全に制御する特別の加工機中で行う。パンフレットは、熱可塑性成形材料がホットメルトに基づくものであることを示す正確な詳細を挙げていない。しかし、ポリアミドに基づく製品は市販されている。

US 5,250,607は、実質的に2成分、即ち、

(a)分子あたりに約2個の末端イソシアネート基(周囲湿気の下に互いに反応する)を含有するプレポリマー、および

(b)可撓性PVC、

からなる湿気硬化型の押出し可能な熱可塑性封止コンパウンドを記載している。

その弾性のゆえに、この封止コンパウンドは、特に電気コネクタの封入に適している。さらに、このポリマー配合物からフィルム、テープまたはチューブを押出すことができる。

本発明が指向する課題は、良好な加工特性(例えば、早い脱型性)によって区別されるだけでなく、好ましい効果特性(例えば、耐熱性、化学耐性、少孔性、お

よびケーブル絶縁体、より具体的にはPVCを基本とする絶縁体に対する強固な接着)によっても区別される適切な成形法および成形コンパウンドを提供することであった。

本発明により提供される上記課題の解決は、請求の範囲に規定されている。これは、本質的に、加工温度で100 Pa・s未満の熔融粘度を有する湿気硬化ポリウレタンホットメルト接着剤を、成形品製造のための成形コンパウンドとして用いることを特徴とする。このホットメルト接着剤の熔融粘度は、好ましくは50 Pa・s以下であり、より好ましくは20 Pa・s以下である。

本発明において、「湿気硬化ポリウレタンホットメルト接着剤」とは、ウレタン基を含有する実質的に無溶媒の接着剤であって、室温で固体であり、熔融物の形態で適用した後に、冷却によって物理的に硬化するだけでなく、なお存在するイソシアネート基と湿気との化学反応によっても硬化する接着剤であると解される。この接着剤がその最終の性質を獲得するのは、分子が巨大化することになるこの化学硬化過程の後のみである。

「湿気硬化」は、ポリウレタンホットメルト接着剤が、水、より具体的には大気中湿気の形態にある水との連鎖延長反応を起こすシランおよび／またはイソシアネート基を含有することを意味する。

「ポリウレタンホットメルト接着剤」は、ポリアミドブロックを含有せず、ポリウレタンブロックのみを含有するのが好ましい。

この湿気硬化ポリウレタンホットメルト接着剤は、以下の成分を含有する：

(A) (a) 少なくとも1種のポリイソシアネート、

(b) 少なくとも1種のポリオール、および

(c) 所望による少なくとも1種の連鎖延長剤、

からなるNCO/OH比が1.1～4、より具体的には1.5～3である少なくとも1種のポリウレタンプレポリマー、ならびに

(B) (d) 少なくとも1種の樹脂または粘着付与剤、および

(e) 安定剤、酸化防止剤、触媒、乾燥剤、レオロジー添加剤、顔料および充填剤などの助剤、および

(f) 10,000を越える分子量(数平均)および50℃を越える軟化点(環球法)を有する少なくとも1種の熱可塑性ポリマー、などの所望による添加剤。

「ポリウレタンプレポリマー」とは、架橋したポリウレタンを導く中間段階にあると見なすことができる、イソシアネート基を含有するオリゴウレタンであると解される。「少なくとも」1種のポリウレタンプレポリマーとは、この接着剤が分子量分布曲線において少なくとも1つの最大値を有することを意味する。通常、これは、別々に調製したプレポリマー(これらから、純粋に物理的混合の結果としてポリウレタンホットメルト接着剤が得られる)の数にその数が一致する。従って、実際的な理由から、プレポリマーの数の上限は3である。

「ポリイソシアネート」とは、2またはそれ以上のイソシアネート基を含有する低分子量化合物であると解される。ジイソシアネートおよびトリイソシアネートが好ましいが、さらに高級のイソシアネートが約30重量%までの量で存在していてもよい。しかし、高級イソシアネートの含有率が高くなるほど、ホットメルト接着剤の製造中および使用中の所望ではない架橋の危険がより増大する。脂肪族および環式脂肪族ポリイソシアネートとは別に、芳香族ポリイソシアネートを特に使用することができる。その具体例は、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその混合物である。本発明におけるジフェニルメタンジイソシアネートは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの両方であってよい。しかし、2,4'-異性体は50重量%を越えないのが好ましい。1種類または2種類の異なるポリイソシアネートを用いるのが好ましい。特に、純粋な4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いる。これと2,4'-異性体との混合物は、特に、接着皮膜の再活性化可能期間、熱安定性および未反応ジイソシアネートの含有量に影響を及ぼす。ホットメルト接着剤中のポリイソシアネートの含有率は、5~35重量%であるべきであり、7~30重量%であるのが好ましい。

ポリオールは、ポリエーテル、ポリブタジエンおよびポリエステルポリオールである。

「ポリエーテルポリオール」は、2～4個のOH基を含有するポリエーテル、より具体的には2個のOH基を含有する線状ポリエーテルである。これは、一般式： $\text{HO}(-\text{R}-\text{O})_m-\text{H}$ [式中、Rは2～4個の炭素原子を含有する炭化水素基である]で示されるものであるのが好ましい。コポリマー、即ち、ブロックポリマーおよび統計学的コポリマーの両方も適している。具体的なポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、特に、ポリプロピレングリコール[R= $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$]である。1種類のポリアルキレングリコールのみを用いるのが好ましい。しかし、平均分子量または構造単位の種類が互いに異なる2～3種類のポリアルキレングリコールの混合物を用いることもできる。

純粋なポリプロピレングリコールが特に重要である。その平均分子量は、普通には250～4,500、好ましくは300～4,000、より好ましくは400～450の間であるべきである(OH測定による数平均分子量)。

ポリブタジエンポリオールは、例えば、 H_2O_2 の存在下でのブタジエンの重合によって製造される。

「ポリエステルポリオール」は、少なくとも2個のOH基、好ましくは2個の末端OH基を含有するポリエステルである。これは、

(a) ヒドロキシカルボン酸、および／または

(b) ジカルボン酸、より具体的には6～12個の炭素原子を含有するジカルボン酸と、ジオール、より具体的には4～8個の炭素原子を含有するジオール、から既知の方法によって製造することができる。

勿論、対応する誘導体、例えばラクトン、メチルエステルまたは無水物を用いることもできる。具体的な出発物質は、カプロラクトンならびに脂肪族ジカルボン酸、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸およびシクロヘキサンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸、およびジオール、例えば、エチレングリ

コール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールまたは3-

ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパノエートである。上記の構造単位からなるホモポリマーとは別に、以下の構造単位またはその誘導体からなるコポリエステルが特に重要である：

1. アジピン酸、イソフタル酸、フタル酸およびブタンジオール、
2. アジピン酸、フタル酸およびヘキサジオール、
3. アジピン酸、イソフタル酸、フタル酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよび3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパノエート、および
4. アジピン酸、フタル酸、ネオペンチルグリコールおよびエチレングリコール。

アジピン酸、イソフタル酸、フタル酸およびブタンジオールからなるコポリエステルは、部分的結晶性であり、高粘度を有する。従って、このポリエステルグリコールは室温で液体または固体である。これが固体であるときには、無定形であるのが好ましい。しかし、これは弱い結晶性であってもよい。部分的結晶性および無定形のポリエステルの混合物を用いるのが好ましい。しかし、ポリエステルの結晶度はそれほど顕著ではないので、最終のホットメルト接着剤における曇りに反映されない。この部分的結晶性ポリエステルの融点は、40～130℃の範囲内、好ましくは45～110℃の範囲内である。融点は、この物質の結晶性部分が溶融する温度である。これは、示差熱分析により主吸熱ピークの形で測定される。約3,500の分子量および約50℃の融点を有するポリブタンジオールアジペートを、部分的結晶性のポリエステルグリコールとして用いるのが好ましい。

ポリエステルグリコールの平均分子量(Mn)は、500～100,000g/モルの間であるべきであり、好ましくは1,500～10,000、より好ましくは2,000～6,000g/モルの間である。これはOH価から算出される。ポリエステルの分子量はある種の重要性を有する。分子量が増大すると、

ホットメルト接着剤の粘度が大きく増加し、分子量が低下すると、ホットメルト接着剤は室温で十分な固体とはならない。

ポリエステルグリコールは、 $-90^{\circ}\text{C}\sim+50^{\circ}\text{C}$ の、より具体的には、 $-80^{\circ}\text{C}\sim+50^{\circ}\text{C}$ の範囲内のガラス転移温度(T_g)を有する。このガラス転移温度は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度での示差走査熱量測定(DSC)により、段階の中間点として第2操作において測定される。特に適するポリエステルグリコールは、約 $-80^{\circ}\text{C}\sim+40^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度、 130°C で約 $300\sim300,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度[ブルックフィールド、RV DV II + サーモセル(Thermosel)]および約 $15\sim60$ のヒドロキシル価を有するものである。

上記のポリエステルポリオールを用いて製造されるポリウレタンホットメルト接着剤は、 0°C を越えるガラス温度(DSC)および 40°C を越える、より具体的には 50°C を越える軟化点(環球法)を有する透明成形品の製造に適している。成形品中のバブルおよびボイドの生成を最少にするため、その厚みはできるだけ小さい、即ち 5mm 以下、好ましくは 3mm 以下であるべきである。ガラス温度が 10°C を越えるとき、より具体的には 15°C を越えるときには、成形品の脱型が特に容易である。

バブルの生成は、硬化過程に生成する CO_2 に起因する。これを、充填剤、ポリウレタンに対する化学修飾によって、または結晶性成分によって回避することができる。

バブル生成の減少したポリウレタンの製造方法が、DE 35 41 776に記載されている。この方法は、2段階法において、

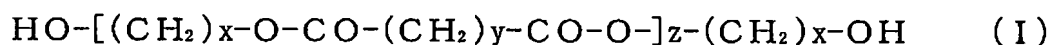
(a) $500\sim5,000$ の分子量(数平均)を有する2個のヒドロキシル基を含有するポリエーテルおよび/またはポリエステルを、まずジイソシアネートと $1:0.7\sim1:1.3$ のモル比で、遊離イソシアネートの含有量が $0.4\sim0.8$ 重量%になるまで反応させ、そして

(b) 低分子量トリオールおよびより多官能のイソシアネートを、得られるプレポリマーを基準に、 $1.5\sim3.5$ 重量%イソシアネート基の最終遊離イソシアネート基含有量[なお存在するイソシアネート(a)、追加のイソシアネートおよびト

リオールの比から算出される]になるまで添加しながら反応を続ける、ことを特徴とする。ここに、この文献の開示は本出願の開示の一部として包含さ

れる。

部分的結晶性PUホットメルト接着剤は、特に、バブルを含まない成形品の製造に使用される。この目的のために、結晶性ポリエステルポリオールを、上記の液体、部分的結晶性または無定形ポリオールの代わりに、またはそれに加えて使用する。X線写真によって測定される結晶化度は、少なくとも10%、好ましくは少なくとも30%であるべきである。好ましくは10%を越える、特に20%を越える、さらに好ましくは30%を越える結晶性のポリエステルポリオールは、以下の式：



[式中、xは2～18、より具体的には6～18であり、

yは4～14、より具体的には8～12であり、

zは4～80、より具体的には3～50であり、そして

x+yは10～28、より具体的には12～26である]

で示されるジヒドロキシポリエステルからなるべきである。

アルコール成分の50モル%までを、エーテルジオールの残基によって置換することができる。カルボン酸の80モル%までを、芳香族カルボン酸によって置換することができるが、これら芳香族カルボン酸エステルを含むヒドロキシポリエステルの融点は、130℃以下でなければならない。

脂肪族鎖の長さは、結晶性に重要であり、従って硬化特性に重要である。

使用するジオールとジカルボン酸の具体例は、ヘキサン-1,6-ジオールとドデカン二酸である。

結晶性ポリエステルポリオールの一層の例およびその製造が、EP 354 527に記載されている。ここに、この文献の開示は、本出願の開示の一部として包含される。

適当な結晶性ポリエステルポリオールは、ヒュルス社(Huls AG)からダイナコール(Dynacoll) 7XXX、例えば7380および7381の名称で入手することができる。

示差走査熱量測定によって測定したときの湿気硬化結晶性ポリウレタンホット

メルト接着剤のガラス温度は、+5℃以下であるべきであり、-10℃以下であるのが好ましい。示差走査熱量測定によって測定したときの溶融ピークの最大は、+30℃を越えるべきであり、40℃を越え200℃以下であるのが好ましい。

極めて良好な柔軟性および低温耐性を特徴とする成形品が、これら部分的結晶性のポリウレタンホットメルト接着剤を用いて得られる。さらに、バブルを含まない硬化が可能である。PVCに対する接着に優れている。また、この接着剤の加工特性は好ましい。低粘着性、脱型性および寸法安定性に関する要求は十分に達成される。バブルなく密閉型を満たすのが極めて容易である。

本発明において、「連鎖延長剤」とは、いくつかの官能基、より具体的には2つの官能基、例えば、-OH、-SH、-COOHおよび/またはアミンを含有し、比較的低い分子量を有する化合物である。芳香族の連鎖延長剤の場合、その分子量は500以下であり、脂肪族の連鎖延長剤の場合、それは300以下である。両方の場合に、分子量は好ましくは250以下であり、より好ましくは200以下である。連鎖延長剤の例として、以下の化合物が挙げられる：

- ・芳香族連鎖延長剤、例えば1,4-ビス-(β-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼンおよびエトキシ化および/またはプロポキシ化ビスフェノールA [= 2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-ジメチルメタン]、

- ・通常の飽和および不飽和グリコール、例えばエチレングリコールまたはエチレングリコールの縮合物、ブタン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ブタン-2,3-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサン-1,6-ジオール、ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、ジオキシエトキシヒドロキノン、テレフタル酸ビス-グリコールエステル、コハク酸ジ-2-ヒドロキシエチルアミド、コハク酸ジ-N-メチル-(2-ヒドロキシエチル)-アミド、1,4-ジ-(2-ヒドロキシメチルメルカプト)-2,3,5,6-テトラクロロベンゼン、2-メチレンプロパン-1,3-ジオール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、チオジグリコ

ール、

- ・脂肪族、環式脂肪族および芳香族ジアミン、例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、N-メチルプロピレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルジメチルメタン、2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、イソホロンジアミン、ダイマー脂肪酸ジアミン、ジアミノジフェニルメタンまたはフェニレンジアミンの異性体、

- ・ジカルボン酸のヒドラジドまたはカルボヒドラジド、

- ・アミノアルコール、例えばエタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびジ-またはトリ-(アルコールアミン)およびこれらのアルコキシル化生成物、

- ・脂肪族、環式脂肪族、芳香族および複素環式モノ-およびジ-アミノカルボン酸、例えばグリシン、1-および2-アラニン、6-アミノカプロン酸、4-アミノ酢酸、異性体モノ-およびジ-アミノ安息香酸、異性体モノ-およびジ-アミノナフトエ酸、

- ・水。

予め決めた低度の分岐を達成するために、より高い官能価の連鎖延長剤、例えばトリメチロールプロパンまたはグリセロールを少量で用いることもできる。

通常、連鎖延長剤は、0.1～16重量%の量で、好ましくは1～8重量%の量で添加する。より低い濃度では、その効果において明らかな低下が存在し、一方、より高い濃度では、粘着および柔軟性の点で望ましくない変化が起こりうる。勿論、連鎖延長剤の混合物を用いることもできる。

熱時粘着性を改善するために、樹脂または粘着付与剤を、100gのホットメルト接着剤に対して0～30gの量で用いることもできる。具体的な物質は、ケトン樹脂および炭化水素樹脂である。改変された芳香族炭化水素樹脂、テルペン樹脂、例えば α -および β -ピネンポリマー、低分子量ポリスチレン、例えばポリ- α -メチルスチレン、コロホニーエステルならびにクマロン/インデン樹脂が好ましい。

安定剤とは、物理的性質、より具体的には溶融粘度および色調を実質的に一定に保つと考えられる添加剤を意味する。例として挙げられる以下の物質の少なくとも1種をこの目的に使用することができる：リン酸、亜リン酸およびトルエンスルホニルイソシアネート。

既知のポリウレタン触媒、例えばジ有機スズ化合物、例えばジブチルスズジラウレート、またはメルカプトスズ化合物の添加によって、硬化反応を促進することができる。これら触媒は、プレポリマーの重量を基準に、0～1.5重量%の量で、より具体的には0.02～0.2重量%の量で使用する事ができる。

しかし、本発明のホットメルト接着剤は、溶媒不含であるのが好ましい。溶媒不含のコンパウンドとは、常圧で200℃までの沸点を有する不活性有機コンパウンドであると解される。さらに、本発明のホットメルト接着剤は、いずれの不活性充填剤(例えば、粘土、炭酸塩および二酸化チタン)をも含まないのが好ましいが、顔料を0～15重量%の量で、好ましくは0～5重量%の量で含有していてもよい。

熱分解シリカがレオロジー添加剤として挙げられる。これは、偽可塑性の流れ挙動を与える。

ポリエステル、ポリエチレン/酢酸ビニルおよびポリエチレンアクリレートが熱可塑性ポリマーとして挙げられる。これらは、比較的高い初期強度を与える。

しかし、個々の成分の重量範囲だけでなく、それら相互の重量比も重要である。即ち、反応性基NCO:OHの比は、1.1:1～4:1、より具体的には1.15:1～3:1であるべきである。特定の接着剤組成物に選択するNCO:OH比は、ホットメルト接着剤が有用な分子量を有するように選択すべきである。即ち、このホットメルト接着剤の溶融粘度は、加工温度で100 Pa·s以下、より具体的には50 Pa·s以下、特に20 Pa·s以下であるべきである。加工温度は70～190℃の範囲内である。さらに、このホットメルト接着剤は、湿気による適切な硬化を確保するために、100gのホットメルト接着剤あたりに少なくとも0.5～3g、好ましくは1.0～2gの遊離NCO基をなお含有しているべきで

ある。このNCO含有量は滴定によって測定する。

本発明のポリウレタンプレポリマーは、1段階および数段階の両方で製造することができる。

しかし、本発明のポリウレタンプレポリマーを1段階法で製造するのが好ましい。この目的のために、まずポリエステルとポリアルキレングリコールおよび連鎖延長剤を混合し、次いで真空下に110～130℃で60分間乾燥する。この混合物を約90℃まで冷却した後、ポリイソシアネートを加える。触媒が存在しないときには、真空中で反応が実質的に完了するのに、即ち、OH基がもはや検出されないかもしくは100gのプレポリマーあたりに多くとも2gの量で存在するようになるまでに、または所望の粘度に達するまでに、約60分かかる。

所望の添加剤がポリウレタンプレポリマーの生成中にまだ添加されていないときには、それらをここで添加し、均一化すべきである。

ポリウレタンプレポリマーは反応性NCO基を含有しているので、ポリウレタンホットメルト接着剤は、空気からの湿気に感受性である。従って、貯蔵中に湿気から保護しなければならない。この目的のために、アルミニウム、スズまたは複合皮膜の密封、乾燥および湿気不通性の容器中に保存するのが最良である。

加工される湿気硬化ポリウレタンホットメルト接着剤は、どのような特定の形状をも持たない。

これらの成形コンパウンドから、ある範囲の温度で機械的力の作用のもと、熱成形型において熱成形することによって、成形品を製造する。この成形サイクルは、以下の個々の工程を包含する：

- (a) 結合すべきあらゆる部材を導入した後、型を閉じる；
- (b) 溶融した成形コンパウンドをある圧力になるまで型中に射出し、所望によりその圧力下に維持する；
- (c) 冷却によって成形コンパウンドを固化させる；
- (d) 型を開く；
- (e) 射出成形品を型から取出す；
- (f) 成形品を湿気によって硬化させる。

本発明に従う使用は、以下に挙げる種々の陽性の特徴によって区別される。

その使用は、一般的には射出成形、具体的にはUS 5,250,607を越える以下の利点を与える：即ち、大きく低下した加工圧力、より単純な機械および型、より低い熔融温度、ならびに、両材料が同一（例えば、PVCブッシュとPVCケーブル）である封入基材と成形品間の溶接によるだけでなく結合による種々の被覆または封入基材への良好な接着を与える。

注型用樹脂を用いる注型を越える最も重要な利点は、非常に短いサイクル時間である。これは、硬化が型中で起こるのではなく、その代わりに型の外での成形品の貯蔵中に起こるためである。以下に挙げる利点が、ヘンケル社の技術情報パンフレットに記載の成形法を越えて得られる：即ち、ポリアミドホットメルト接着剤を湿気硬化ポリウレタンホットメルト接着剤によって置換すると、強度、堅さ、耐熱性、種々の基材への接着、電気特性（ポリアミドが吸湿性であるため）および比較的低い加工温度の点でのこの架橋材料のより良好な特性のゆえに、さらに広い応用分野が得られる。

技術的および経済的な利点のゆえに、本発明に従う使用は、広くプラスチック成分の製造に適している。このことは、低い手段コストに鑑みて少ない数に関与しているときに、特に関係する。本ポリウレタンホットメルト接着剤を挿入物（例えば、ケーブル、ワイヤ、フィラメントなど）上に射出することによって成形品を製造するのが特に有利である。これに関連する要求項目には、引張応力を緩和するための型締めは別にして、不浸透性（特に、湿気に対する）ならびに全体としての成形品と種々材料の挿入物の間の強固な連結が含まれる。透明なポリウレタンホットメルト接着剤は、ハウジング、スイッチ、センサーなどを充填するための被覆置換物として適している。この理由は、例えばLCD（スイッチ状態）によって光学信号を伝達するための透明な「被覆材料」の場合などに必要であることが多いためである。また、本発明に従って製造される成形品は、例えばフレキシブル回路および回路板の回路および電子構成部材などの種々の構成部材を、射出成形によって封入するためのハウジング置換物としても適している。最後に、本発明は、ケーブル材料（電気導体および光学ケーブル）上への直接射出によってプラ

グーソケット連結を製造するため、ならびに、コネクタと電気リード線の間を連結および封止するためにも適している。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

PVCケーブル上に約1 cm³容積のポリウレタンホットメルト接着剤を有する
ブッシュの製造

初めに、ポリウレタンホットメルト接着剤を製造した。この目的のために、モル比が6：4のヘキサン-1,6-ジオールとドデカン二酸およびテレフタル酸のポリエステルジオール(ヒドロキシル価31)(1モル)を溶融させ、真空下で15分間脱ガスした(残留水の含有量<200ppm)。次いで、4,4-メチレンジフェニルジイソシアネート(2.0モル)を加え、均一にした。これら出発原料を、湿気の非存在下に120℃で2時間、完全に反応させた。このようにして製造したポリウレタンホットメルト接着剤のブルックフィールド粘度(サーモセル、スピンドル27)は、150℃で22,000mPa・sであった。このポリウレタンホットメルト接着剤を用いて、以下のようにPVCケーブルにおいてブッシュを製造した：

1. 真ちゅう型を開けた；
2. PVCケーブルを型中に配置した；
3. 型を圧力もれがないように閉じた；
4. 溶融ユニット[製造元：バイエル・アンド・オットー(Bayer and Otto)]のノズルを型の射出チャンネルのところまで進め、圧力もれがないようにそれに接続した；
5. ポリウレタンホットメルト接着剤を以下の条件下で射出した：加工温度150℃、射出圧5バール、保持圧5バール、射出時間2秒間、保持圧時間10秒間；
6. 溶融ユニットのノズルを型から取去った；
7. 10秒間の冷却時間の後にホットメルト接着剤が固体であるように、金属型を通してポリウレタンホットメルト接着剤から熱を取去った；
8. 型を開いた；

9. 別の製造サイクルが開始可能なように、寸法安定な成形品を取出した；
10. 成形品上に存在するあらゆるスプレー原料を除去した；
11. 成形品を室温で大気中湿気により硬化させた。

このブッシュは、室温で2週間保存した後であってもバブルを含んでいなかった。これは堅くて弾性であり、 $> 1000 \text{ MPa}$ の弾性率を有していた。

対照的に、US 5,250,607の実施例7 cによるブッシュはバブルを含んでいた。これは柔らかくて弾性であり、 3.4 MPa の弾性率を有していた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 95/04949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C09J 175/04, C09K 3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08G, C08L, C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0, A1, 9412552 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 9 June 1994 (09.06.94), see Abstract, page 7 - page 15, claims	1-14
A	EP, A2, 0611146 (TOYO SEIKAN KAISHA LIMITED), 17 August 1994 (17.08.94), see page 3, line 34 - line 41, table 1,2, claim 9	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 1996 (04.03.1996)

Date of mailing of the international search report

3 April 1996 (03.04.1996)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

[information on patent family members]

05/02/96

International application No.

PCT/EP 95/04949

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A1- 9412552	09/06/94	NONE	
EP-A2- 0611146	17/08/94	NONE	

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号 F I

H 0 5 K 3/28

(72) 発明者 ヨンシャー, カリン
 ドイツ連邦共和国デー40227デュッセル
 ドルフ、ミンデナー・シュトラッセ23番

(72) 発明者 ハイダー, ローランド
 ドイツ連邦共和国デー40723ヒルデン、
 パッペルヴェーク10番